

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia sino al 2 ottobre 1904.*



**Chimica.** — *Azione dell'ioduro di magnesioetile sul piperonal.*  
*Nuova sintesi dell'isosaфроlo.* Nota di EFISIO MAMELI, presentata  
dal Socio E. PATERNÒ <sup>(1)</sup>.

Lo studio dell'azione dei composti organo-magnesiaci sul piperonal, quantunque intrapreso da più chimici, era stato interrotto dalle prime difficoltà incontrate facendo agire quest'aldeide con il primo termine della serie, l'ioduro di magnesioetile, perchè invece dell'alcool secondario, che era da attendersi in prima fase, erano stati ottenuti prodotti di decomposizione di esso, i quali inoltre erano stati poco studiati.

Infatti Grignard <sup>(2)</sup>, mentre annovera il piperonal fra quelle aldeidi, che gli hanno fornito solamente l'idrocarburo non saturo corrispondente, non descrive, come fa nei casi analoghi, tale idrocarburo. Contemporaneamente Béhal <sup>(3)</sup> otteneva invece l'etere-ossido corrispondente all'alcool secondario, ma di questo etere indicava solamente il punto di fusione.

Ora è noto che il radicale piperonilico, sotto funzione diversa, si riscontra fra i prodotti di decomposizione di vari corpi naturali come il safrolo, la cubebina, alcune sostanze che si ricavano dalla corteccia di Paracoto, ecc. Ho pensato che nessuna reazione, meglio di questa dei composti organo-magnesiaci, si poteva prestare a effettuare la sintesi di tali prodotti. Perciò nei

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Cagliari, Giugno 1904.

<sup>(2)</sup> Annales de Phys. et de Chim., 24, 477.

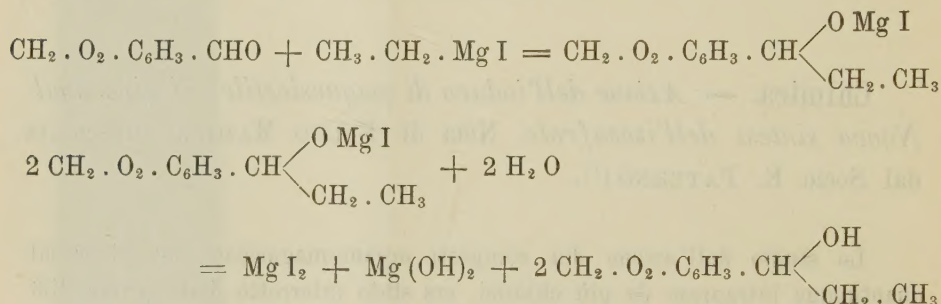
<sup>(3)</sup> Bull. Soc. chim., Paris, 25, 275.

lavori, che ho precedentemente pubblicati <sup>(1)</sup>, ho voluto anzitutto definire esattamente l'azione dell'ioduro di magnesio metile sul piperonal, per chiarire le contraddizioni che esistevano in letteratura. Essendo riuscito a dimostrare che essa avviene in modo del tutto normale, perchè ho potuto separare l'alcool metilpiperonilico, oltre l'acetopiperone, il piperoniletilene e l'etere metilpiperonilico, che da esso si formano, ho intrapreso subito una serie di ricerche, che mirano alla sintesi di quelle sostanze o di loro prodotti di trasformazione.

In questo lavoro pubblico la sintesi dell'isosafrolo, ottenuta assieme a quella dell'alcool etilpiperonilico.

Tutto faceva prevedere che questi due prodotti si potessero facilmente ottenere per sintesi con lo stesso procedimento con cui era riuscito a preparare gli omologhi inferiori corrispondenti. Le esperienze confermarono pienamente le previsioni.

Difatti, facendo agire la soluzione eterea del piperonal su quella dell'ioduro di magnesio etile e successivamente l'acqua, si forma l'alcool etilpiperonilico:



il quale non era ancora conosciuto, nonostante i numerosi lavori sull'isosafrolo.

Di quest'alcool ho preparato l'acetilderivato e per l'azione dell'acido cloridrico un cloroderivato, che ho identificato per mezzo del sale doppio, che il suo prodotto di combinazione con la piridina fornisce col cloruro di platino.

L'alcool etilpiperonilico, per azione del calore, perde una molecola di acqua e dà l'idrocarburo non saturo corrispondente, ossia l'isosafrolo, di cui ho potuto così stabilire una nuova via di sintesi:



Questa sintesi è più elegante ed agevole dell'unica finora conosciuta, a cui erano pervenuti Eykmann <sup>(2)</sup> e Moureu <sup>(3)</sup>, riscaldando piperonal, propionato di sodio e anidride propionica, che dapprima danno acido metilen-α

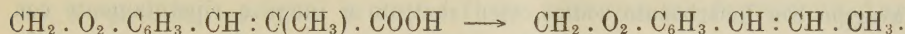
(1) Gazz. chim. ital., 34, I, 358. — Atti R. Accad. Lincei, 1904, 13, I, 717.

(2) Ber. deut. Gesell., 22, 2749.

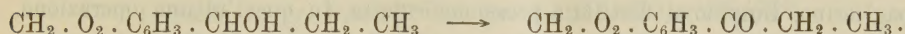
(3) Bull. Soc. chim., Paris, 15, 546, 656.



omocaffeico, il quale, perdendo poi una molecola di anidride carbonica, dà isosafrolo:



Ho potuto poi raggiungere un altro risultato degno di nota, ossidando, con miscela cromica, l'alcool etilpiperonilico. Quest'ossidazione mi ha condotto al propiopiperone o piperoniletilchetone:



Sulla formula di questo corpo vi era stata sul principio qualche incertezza, per riguardo alla posizione che il carbonile occupava nella catena laterale. Angeli <sup>(1)</sup>, che l'ottenne per il primo, fra i prodotti di riduzione del perossido del diisonitrosoisosafrolo, tra le due formule:



credette più probabile la seconda e lo chiamò omoacetopiperone. In seguito Ciamician e Silber <sup>(2)</sup>, che ebbero questo chetone per azione della potassa sulla dimetilparacotoina, giudicarono più esatta la prima formula, la quale venne poi dimostrata da Wallach e Pond <sup>(3)</sup>, che prepararono questo chetone, per una trafila di reazioni, passando dal dibromoisosafrolo al suo composto con metilato di potassio, poi all'ossima e da questa con acido solforico diluito al propiopiperone <sup>(4)</sup>.

Finora quindi questo corpo era stato ottenuto per vie indirette. La nuova preparazione che io ne descrivo, per ossidazione dell'alcool etilpiperonilico, fissa la sua formula, per la prima volta, con un procedimento diretto e decisivo.

### Parte sperimentale.

Alla soluzione eterea di una molecola di magnesioetile, preparata secondo il metodo generale di Grignard <sup>(5)</sup> e mantenuta fredda, si aggiunge a poco a poco e agitando di continuo, una molecola di piperonal, anch'essa in soluzione eterea. Ogni goccia di questa ultima soluzione provoca la formazione di fiocchi gialli, che, sul principio, si sciolgono rapidamente, poi si raccolgono in una massa cristallina gialla, insolubile nell'etere e che, dopo un riposo di 24 ore, vien trattata con ghiaccio e sciolta con acido acetico diluito. Si ha così la separazione del liquido in due strati.

(1) Gazz. chim. ital., 22, II, 474, 481.

(2) Gazz. chim. ital., 23, II, 208; 24, I, 539.

(3) Ber deut. chem. Gesell., 28, 2719.

(4) L'altro chetone isomero  $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  fu recentemente preparato da Wallach (Annalen, 332, 332).

(5) Ann. de Phys. et de Chim., 24, 437.

Lo strato acquoso, distillato a vapor d'acqua, saturato con cloruro di sodio, ed estratto con etere non diede alcun residuo. Lo strato etereo, dopo lavaggio con bicarbonato sodico, vien sbattuto a lungo e ripetutamente con bisolfito sodico, che asporta il piperonal non combinato, in proporzione della quinta parte circa della quantità impiegata. Rilavato quindi con bicarbonato sodico e asciugato con cloruro di calcio, il liquido etereo viene distillato a bagno maria per scacciare la maggior parte del solvente e il residuo giallo, paglierino, limpido si distilla a pressione ridotta. In quest'ultima operazione, si ha decomposizione della sostanza, perchè il liquido sobbolle fortemente e nella canna del refrigerante si depositano gocce di acqua, provenienti dalla decomposizione dell'alcool. La maggior parte del prodotto, in una prima distillazione, passa a 170-175°, sotto la pressione di 20 mm. di Hg; ma se questa porzione si ridistilla alla stessa pressione, passa intorno a 150°, con nuova e più abbondante separazione di acqua. Operando cautamente, senza prolungare troppo il riscaldamento, ho potuto tuttavia isolare inalterata e purificare la prima porzione, per cui nel complesso ho ottenuto le seguenti frazioni:

1<sup>a</sup> p. e. 149°, a 20 mm. di pressione, costituita dall'idrocarburo non saturo, o isosafrolo;

2<sup>a</sup> p. e. 172-175°, alla stessa pressione, costituita dall'alcool etilpiperonilico.

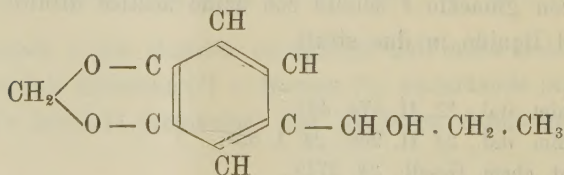
Le porzioni precedenti, intermedie e superiori erano scarse e ridistillate diedero unicamente l'idrocarburo.

Il risultato finale della reazione non si modifica, usando mezza molecola o meno di piperonal.

Devo notare che il trattamento con bisolfito sodico della soluzione eterea ottenuta dalla reazione principale, fu sempre fatto immediatamente dopo la preparazione. In queste condizioni non ho potuto constatare la presenza dell'etere etilpiperonilico. Cercherò di ottenere questa eterificazione, abbandonando a sè, per lungo tempo, il residuo di detta soluzione eterea, come feci per l'alcool metilpiperonilico.

#### Alcool etilpiperonilico

(3.4 metilen-3.4 diossifenil - 1 propan 1°ol)



Distillando cautamente, a 20 mm. di pressione, il residuo ottenuto dalla reazione fra piperonal e ioduro di magnesioetile, nel modo già descritto, si



ottiene un liquido oleoso p. e. 172-175°, con lieve odore, che ricorda l'isosaфроlo, solubile in benzina, in etere, in cloroformio, in alcool, in acido acetico, in piridina, insolubile in acqua. Il suo peso specifico fu trovato  $d_{15}^0 = 1,189$ . In miscela frigorifera  $\alpha - 10^\circ$  non si solidifica.

All'analisi fornì i seguenti risultati, nei quali il lieve eccesso di carbonio è dovuto a tracce di idrocarburo, da cui è difficile separarlo completamente.

I. Sostanza	gr. 0,2030	H <sub>2</sub> O	gr. 0,1251	CO <sub>2</sub>	gr. 0,4994
II. " "	gr. 0,3015	H <sub>2</sub> O	gr. 0,1850	CO <sub>2</sub>	gr. 0,7411

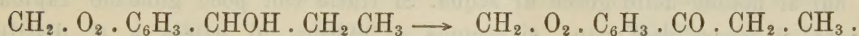
	Trovato %		calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
	I.	II	
C	67,09	67,04	66,63
H	6,89	6,86	6,71

La determinazione del peso molecolare fu fatta crioscopicamente in soluzione benzenica e ottenni le seguenti cifre:

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Sostanza	C	A	P. M.	
				Trovato	calcolato
gr. 6,7932	gr. 0,0623	0,917	0,274	163,99	178,74
	0,1277	1,880	0°,531	173,48	
	0,2075	3,055	0°,828	180,79	

L'alcool etilpiperonilico all'ebollizione si decompone in acqua e nell'idrocarburo non saturo, facilmente e completamente a pressione ordinaria, più lentamente a pressione ridotta. È però meno instabile del suo omologo inferiore: l'alcool metilpiperonilico. L'acido solforico lo trasforma a freddo in una massa pastosa di un bel colore rosso vivace persistente.

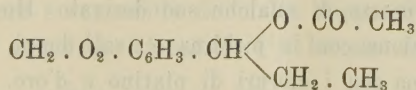
Con miscuglio cromatico dà il propiopiperone, di cui dirò in appresso:



Si combina con anidride acetica dando un derivato che descriverò in seguito.

Dunque il comportamento chimico, d'accordo con i risultati analitici dimostrano che il corpo in questione è veramente un alcool secondario, cui spetta la formula, che gli ho attribuito, di un omologo superiore dell'alcool piperonilico  $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

#### Acetilderivato.



Si ottiene riscaldando l'alcool etilpiperonilico con un eccesso di anidride acetica, in presenza di una piccola quantità di acetato sodico fuso. Per la

decomponibilità dell'alcool, non si può portare la miscela all'ebollizione; basta del resto riscaldare la miscela a 100° per tre ore e, dopo raffreddamento, aggiungere dell'acqua. Precipita così un olio, che, separato, lavato prima con acqua, poi con soda diluita, asciugato su cloruro di calcio e di-tillato a 12 mm. di pressione, passò per la maggior parte a 182-185°. Per assicurarmi che non si fosse formato l'idrocarburo non saturo, ne trattai una piccola porzione con acqua di bromo, che non venne decolorata.

È un liquido bianco, oleoso, con odore lievemente acetico, grato.

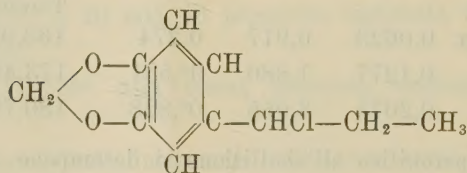
La combustione diede le cifre volute per l'acetilderivato.

Sostanza gr. 0,2475: H<sub>2</sub>O gr. 0,1400, CO<sub>2</sub> gr. 0,5910

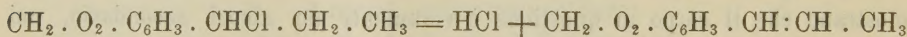
	Trovato %	calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
C	65,12	64,83
H	6,33	6,35

### Clorodiidroisosafrolo.

(3.4 metilen — 3.4 diossifenil — 1° cloro 1 propane).



Se si fa passare una corrente di acido cloridrico secco in una soluzione eterea di alcool etilpiperonilico, raffreddata con miscela frigorifera, il gas viene assorbito in notevole quantità. Interrompendo l'operazione quando la soluzione è satura di acido cloridrico, si ottiene un olio scuro fumante, in cui si notano delle gocce di acqua. Si tratta con poco ghiaccio rapidamente, si separa dall'acqua, si asciuga su cloruro di calcio e si distilla l'eccesso di etere. Se si tenta di purificare, per mezzo della distillazione a pressione ridotta, il liquido oleoso scuro così ottenuto, contenente il clorodiidroisosafrolo, questo si decompone in acido cloridrico e isosafrolo:



come ho potuto constatare per la presenza di quest'ultimo nei prodotti di decomposizione.

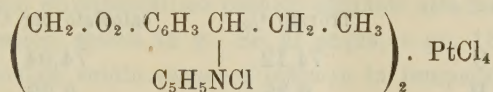
Non potendo perciò ottenere il prodotto puro, ho cercato di dimostrarne la composizione per mezzo di qualche suo derivato. Ho così preparato il suo prodotto di combinazione con la piridina e i sali doppi, che questo prodotto di combinazione forma con i cloruri di platino e d'oro.

Mescolando a freddo una molecola del clorodiidroisosafrolo con una molecola di piridina, entrambe in soluzione nell'etere assoluto, dopo due giorni

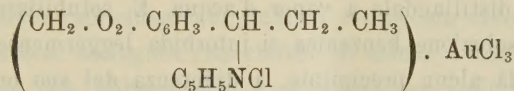


di riposo, si separano dei cristalli paglierini raggruppati. Cristallizzazioni più abbondanti e più belle si ottengono operando con le soluzioni cloroformiche. I cristalli separati vennero lavati con etere e quindi sciolti in acqua. Questa soluzione acquosa dà un precipitato giallo-rossastro con cloruro di platino e rosso-aranciato con cloruro di oro. Entrambi i precipitati son pesanti, polverulenti, micro-cristallini, poco solubili in acqua calda e ancor meno a freddo. Furono purificati facendoli cristallizzare da una soluzione bollente diluitissima di acido cloridrico. Non contengono acqua di cristallizzazione. Il sale di platino riscaldato comincia a imbrunire verso 170°; elevando la temperatura, si annerisce sempre di più, finchè fonde con profonda decomposizione tra 180 e 185°. Il sale di oro annerisce verso 135° e fonde decomponendosi a 140-145°.

L'analisi del sale di platino mi ha portato alla formula:



mentre quella del sale di oro corrisponde alla formula:



Sale di platino seccato nel vuoto gr. 0.2336, non perdette di peso a 100°, e diede gr. 0.0495 di platino.

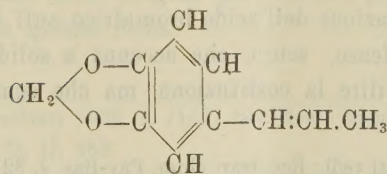
	Trovato %	calcolato per $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$
Pt	22,13	21,84

Sale di oro gr. 0,2350: Au gr. 0,0786.

	Trovato %	calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}_4\text{Au}$
Au	33,45	33,93

#### Iso-safrolo.

(3.4 metilen — 3.4 diossifenil — 1<sup>a</sup> propene)



Quest'idrocarburo è conosciuto da molto tempo. Si prepara per azione degli alcoli o degli alcoolati dal safrolo (1). La sua formola di costituzione

(1) Bull. Soc. chim. de Paris, 1869, 11, 465; Ber. deut. chem. Gesell., 17, 1935, 1940; 23, 859, 1159; Gazz. chim. ital., 20, 551, 570; 23, II, 101; Centralblatt., 1897, I, 914; Comp. rend., 124, 40

fu stabilita in base a quella dell'omologo safrolo, per i lavori di parecchi autori <sup>(1)</sup>, e la sua sintesi fu, come già dissi, effettuata da Eykmann <sup>(2)</sup> e da Moureu <sup>(3)</sup> e illustrata specialmente da quest'ultimo.

Io son pervenuto all'isosafrolo per disidratazione dell'alcool etilpiperonilico. Sotto l'azione del calore, quest'alcool, come abbiamo visto, si decompone incompletamente a pressione ridotta e più profondamente a pressione ordinaria, dando acqua e isosafrolo. Il prodotto così ottenuto presenta, dopo purificazione, l'aspetto e l'odore grato caratteristico dell'isosafrolo. Distillato a pressione ordinaria bolle a 246-248°, come è noto, e alla pressione di 20 mm. di mercurio bolle a 149°.

La combustione mi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2200: H<sub>2</sub>O gr. 0,1254, CO<sub>2</sub> gr. 0.5979.

	Trovato %	calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
C	74,12	74,04
H	6,38	6,22

Si purifica distillandolo a vapor d'acqua. È solubilissimo in etere e in benzina. La soluzione benzenica si intorbida leggermente con etere di petrolio, ma non dà alcun precipitato, a differenza del suo omologo inferiore, il metilendiossistirolo, che, in quelle condizioni, dà un precipitato bianco, costituito dal suo polimero, come dimostrai in altra Nota precedente <sup>(4)</sup>.

Per maggior conferma volli prepararne dei derivati. L'azione di un eccesso di bromo, in soluzione cloroformica mi fornì un corpo solido, cristallizzato in aghi p. f. 109°, coincidente col tribromoderivato già noto <sup>(5)</sup>. In soluzione eterea, facendo reagire una molecola di bromo su una molecola di isosafrolo, ottenni il bibromoderivato, sotto forma di olio incolore, anch'esso già noto <sup>(6)</sup>.

Per azione prolungata dell'acqua di bromo sull'isosafrolo sospeso in acqua, ottenni un bromoderivato, che cristallizza dal cloroformio o dall'etere di petrolio in aghi incolori, p. f. 208°, che descriverò in una prossima Memoria. Inoltre per azione dell'acido bromidrico sull'isosafrolo in soluzione eterea, ebbi un olio denso, scuro, che accenna a solidificarsi, e di cui non ho potuto ancora stabilire la costituzione, ma che continuerò a studiare.

(1) Oltre i lavori citati vedi: Rec. trav. chim. Pay-Bas, 4, 32; Ber. deut. chem. Gesell., 19, 1904; 21, 474; 22, 2749, 2861; 24, 2879, 3488.

(2) L. c.

(3) L. c.

(4) Gazz. chim. ital., 34, I, 368, 370.

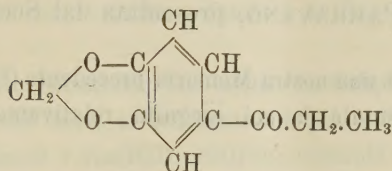
(5) Gazz. chim. ital., 20, 577; Journ. Amer. chem. Soc. 24, 341.

(6) Ber. deut. chem. Gesell., 28, 2719; Journ. Amer. chem. Soc. 24, 339.



# Propiopiperone.

(3.4 metilen — 3.4 diossifenil — 1 propan 1<sup>a</sup> one).



Ho già accennato alle tre principali vie, seguite fin qui per ottenere questo corpo <sup>(1)</sup> e alla discussione circa la sua formula, ormai fissata con sicurezza.

Gr. 10 di alcool etilpiperonilico vennero aggiunti alla miscela di gr. 16,5 di bicromato potassico, sciolti in gr. 85 di acqua, e gr. 13 di acido solforico. Il liquido diviene subito oscuro e opaco e la temperatura si eleva rapidamente, ma, data la volatilità del chetone, è necessario raffreddare in modo che la temperatura non superi i 50°. Si agita continuamente la miscela, fino a completo raffreddamento, indi si estrae con etere e questo, lavato con soda caustica, asciugato con cloruro di calcio, e distillato, lascia un residuo scuro oleoso, che, abbandonato a sè, anche per molti giorni, non cristallizza, ma si combina facilmente in soluzione acetica con la fenilidrazina. Per purificare questo prodotto impuro ottenuto dall'ossidazione, lo si distilla a vapor d'acqua e si ha così un olio leggermente giallognolo, che, dopo qualche ora di riposo, cristallizza in aghetti incolori p. f. 39° — concorde-mente a quanto era stato trovato dai diversi autori per il propiopiperone — e conserva questo punto di fusione anche se cristallizzato dall'etere.

A maggior conferma volli preparare l'idrazone, che cristallizzato lentamente dall'alcool, mi fornì aghi rossi p. f. 97°, che all'aria si resinitificano <sup>(2)</sup>.

Ringrazio lo studente Ezio Alagna, per l'aiuto prestatomi in alcune preparazioni descritte in questa Nota.

<sup>(1)</sup> Vedi ancora Centralblatt 1902, I, 1163; Ber. deut. chem. Gesell., 36, 3580.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital., 23, II, 482.

**Chimica.** — *Sulla costituzione degli stannati* <sup>(1)</sup>. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di una nostra Memoria precedente <sup>(2)</sup> esponiamo in questa Nota la parte sperimentale da noi eseguita relativamente alla costituzione degli stannati.

Prendiamo anzitutto in considerazione gli stannati di sodio e di potassio, cui oggidì si attribuisce universalmente la formola  $\text{Sn O}^3 \text{X}'_2, 3 \text{H}^2 \text{O}$ , ed intorno ai quali esistono numerose Memorie riferentisi più che altro ai metodi di preparazione, essendo, come è noto, lo stannato di sodio (Präparirsalz) largamente adoperato nella industria tintoria. Basterà perciò citare i lavori di Moberg <sup>(3)</sup>, di Frémy <sup>(4)</sup>, di Marignac <sup>(5)</sup>, di Ordway <sup>(6)</sup>, e di Ditte <sup>(7)</sup>. Sono tutti concordi questi chimici nello attribuire ai due stannati la formola  $\text{Sn O}^3 \text{X}'_2, 3 \text{H}^2 \text{O}$ , tranne Frémy (loc. cit.) che ha loro assegnato la formola  $\text{Sn O}^3 \text{X}'_2, 4 \text{H}^2 \text{O}$ , stabilendo però, nelle analisi da lui eseguite, la percentuale dell'acqua soltanto per differenza.

I modi di preparazione dei due stannati alcalini, lasciando in disparte quelli industriali, sono varî. Possono ottenersi agendo con un eccesso di idrato alcalino su una soluzione di cloruro stannico (Frémy), sia facendo agire l'idrato stannoso in soluzione concentrata e bollente di idrato potassico (Ditte), sia fondendo l'acido metastannico con un eccesso di idrato alcalino (Frémy, Marignac).

È questo ultimo metodo, perfezionato da Marignac sulle orme delle indicazioni di Frémy, e certamente il più conveniente e preferibile agli altri per il maggior rendimento, che noi abbiám seguito per la preparazione dei due sali alcalini.

Per purificare gli stannati di sodio e di potassio, dopo averli raccolti e ben spremuti alla pompa, si agitavano rapidamente e per un paio di volte, con poca acqua fredda, e si lavavano quindi con alcool etilico (nel quale sono insolubili) fino a scomparsa completa della reazione alcalina. I due stannati così ottenuti e purificati furon seccati prima su cloruro di calcio, poi in istufa a 100°, ove, lungamente mantenuti, non perdono nulla del proprio

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Questi Rendiconti, pag. 307.

(3) Berzelius Jahresberichte, 22, 142.

(4) Ann. de chimie et phys. [3] 12, 460; 23, 385.

(5) Ann. min. (5) 15, 278; Oeuvres complètes, I, 591.

(6) Jahresberichte, 1865, 240.

(7) Ann. de chimie et phys. [5] 27, 145.



peso. Le analisi che qui sotto riportiamo furono infatti da noi eseguite sui sali seccati a  $100^{\circ}$ , e confermano per questi sali la formola  $\text{Sn O}^3 \text{X}^2, 3 \text{H}^2 \text{O}$ . Per analizzarli si calcinavano gli stannati in presenza di acido solforico. Si otteneva così un residuo di biossido di stagno e di solfato alcalino, i quali venivano separati con acqua calda, pesando il solfato asportato ed il biossido rimasto indiscioltto.

Intorno alla determinazione dell'acqua da dedursi dalla perdita di peso per arroventamento del sale, ci soffermeremo più sotto estesamente.

Riferiamo frattanto i risultati analitici ottenuti:

*Sale di sodio*  $\text{Sn O}^3 \text{Na}^2, 3 \text{H}^2 \text{O}$

I	Sost.	gr.	0,4128	→	gram.	0,2318	$\text{Sn O}^2$	→	gram.	0,1618	$\text{SO}^4 \text{Na}^2$
II	"	"	0,4731	→	"	0,2648	"	→	"	0,1845	"
III	"	"	0,9439	→	"	0,1896	$\text{H}^2 \text{O}$ .				
IV	"	"	1,2337	→	"	0,2542	"				

Riferendosi a 100 p. di sostanza si ha:

	Trovato				Trovato da Marignac	Calcolato per $\text{Sn O}^3 \text{Na}^2, 3 \text{H}^2 \text{O}$
	I	II	III	IV		
Sn	44.18	44.03	—	—	43.93	44.44
Na	17.60	17.51	—	—	17.04	17.29
$\text{H}^2 \text{O}$	—	—	20.09	20.06	20.51	20.27

*Sale di potassio*  $\text{Sn O}^3 \text{K}^2, 3 \text{H}^2 \text{O}$

I	Sost.	gr.	0,4746	→	gram.	0,2366	$\text{Sn O}^2$	→	gram.	0,2774	$\text{SO}^4 \text{K}^2$
II	"	"	0,4428	→	"	0,2210	"	→	"	0,2590	"

Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato		Trovato da Marignac	Calcolato per $\text{Sn O}^3 \text{K}^2, 3 \text{H}^2 \text{O}$
	I	II		
Sn	39.22	39.27	39.98	39.65
K	26.24	26.26	26.27	26.20
$\text{H}^2 \text{O}$	—	—	—	18.09

È d'uopo ora, come si è detto, fermarci sull'azione che il calore esercita sovra questi due stannati alcalini, perchè è appunto da questa azione che noi deduciamo una prima prova che le tre molecole di acqua degli stannati non possono riguardarsi come acqua di cristallizzazione.

I. Alla temperatura di  $100^{\circ}$  i due stannati di sodio e di potassio, che pure contengono tre molecole di acqua, non perdono nulla del proprio

peso, nè alterano affatto il loro aspetto cristallino, nè la loro solubilità in acqua.

Lo stannato di sodio  $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$  comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di  $140^\circ$  ( $0,94\%$ ). Occorre un forte arroventamento per raggiungere la costanza di peso, nel quale caso il sale, come vedesi dalle analisi su riportate, abbandona quantitativamente le sue tre molecole di acqua. Lo stannato così arroventato acquista l'aspetto di una polvere bianca, opaca, la quale non contiene idrato sodico (l'alcool non assume reazione alcalina), nè tracce sensibili di carbonato. Trattando con acqua alla temperatura ordinaria questo sale residuo ( $\text{SnO}^3\text{Na}^2$ ), non si avverte la minima elevazione di temperatura. A grande differenza però dal sale sodico idrato ( $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ ), il sale calcinato non accenna menomamente a sciogliersi nell'acqua e, per quanto agitato, torna rapidamente a fondo del recipiente come polvere pesante. Se si eleva la temperatura, l'acqua provoca subito un'idrolisi ed il residuo si trasforma in acido stannico, idrolisi che del resto si manifesta notevolmente anche a temperatura ordinaria.

Lo stannato sodico  $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$  allorchè ha perso per azione del calore tre molecole di acqua, si trasforma adunque in uno stannato ( $\text{SnO}^3\text{Na}^2$ ) che non solo non si scioglie inalterato nell'acqua, e tanto meno ha quindi tendenza a riassumere le tre molecole di acqua per tornare al sale originario, ma viene con rapidità dall'acqua stessa decomposto, a grande differenza del sale idrato che si scioglie notevolmente nell'acqua, ove a temperatura ordinaria subisce un'idrolisi di grado molto minore.

Ma ancor più notevole è l'azione del calore sullo stannato di potassio  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ .

Già Frémy (loc. cit.) nella sua prima Memoria sugli stannati, sebbene non abbia dosato l'acqua direttamente nei sali di sodio e di potassio, si era accorto che lo stannato di potassio esposto alla temperatura del rosso, si disidrata solo in parte (egli giunse ad una perdita del  $17\%$ ) e che, calcinato a lungo una parte della potassa diventava libera. Ad onta di tutto ciò Frémy ammise che lo stannato di potassio poteva ridursi anidro e che era soltanto questione di raggiungere per ciò temperature molto elevate.

Marignac (loc. cit.) asserisce che lo stannato di potassio « perde per calcinazione l'acqua senza fondere, ma la perdita di peso non rappresenta tutta l'acqua allontanata, perchè vi è sempre assorbimento di anidride carbonica, tanto è vero che il residuo fa sempre effervescenza con gli acidi e non si ridiscoglie che molto incompletamente ». A lato delle analisi da noi eseguite sugli stannati di sodio e di potassio, abbiamo riportato, come sopra vedesi, le percentuali trovate da Marignac, dalle quali emerge infatti che mentre egli è riuscito, come noi, a dosare l'acqua nel sale sodico, non riporta affatto la percentuale di acqua relativa al sale di potassio, in coincidenza con quello che anche a noi è occorso sperimentalmente.



Ditte (loc. cit.) ammette infine che lo stannato di potassio perde per azione del calore in prima fase due molecole di acqua, e che riscaldando più oltre si giunge a disidratare completamente il sale. Il sale anidro, secondo Ditte, tende inoltre a riassorbire con molta avidità l'umidità atmosferica e mescolato con piccola quantità di acqua vi si combina istantaneamente svolgendo calore. Anche nelle sue *Leçons sur les métaux* (II, 319) Ditte conferma che lo stannato di potassio può col calore ridursi anidro ed in tale stato è avidissimo di riassorbire l'acqua.

Trovansi adunque concordi Frémy, Marignac e Ditte nello ammettere che il sale  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$  possa per forte calcinazione ridursi anidro. Le asserzioni di questi chimici sono in completo disaccordo con i risultati delle nostre prove sperimentali, risultati che per sommi capi così possono riassumersi.

Lo stannato di potassio  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$  comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di  $130^\circ$  ( $1,4\%$ ; a  $150^\circ$   $1,97\%$ ). Arroventato per lungo tempo, in atmosfera d'aria esente di anidride carbonica, dette un massimo di perdita corrispondente al  $14,50\%$ , ben lungi quindi da  $18,09\%$ , calcolato per tre molecole di acqua.

Dopo la calcinazione esso perde completamente, come il sale sodico, l'aspetto lucente e si riduce ad una polvere bianca, opaca, pesante.

Anche soltanto riscaldato a  $130^\circ$ - $140^\circ$  (temperatura minima a cui comincia a perdere acqua), accenna già notevolmente a decomorsi in acido stannico e potassa (idrato e carbonato), vale a dire non possono col calore allontanarsi tracce di acqua dalla molecola dello stannato di potassio senza che questa si demolisca.

Calcinato fortemente, ma per breve tempo (10 minuti) lascia un residuo che contiene fortissima quantità d'idrato e carbonato di potassio. Trattato questo residuo con poca acqua è pur vero, come dice Ditte, che si ha una forte elevazione di temperatura, nel mentre resta indisciolto, come sostanza polverosa, il biossido di stagno parzialmente o totalmente scisso dallo stannato. Ma questa elevazione di temperatura provocata dall'acqua sul residuo, è da Ditte erroneamente attribuita allo stannato anidro, avidissimo, secondo tale Autore, di ricombinarsi con l'acqua. Essa è invece dovuta unicamente all'idrato di potassio, risultante dalla demolizione dello stannato. Tanto è vero che se si esaurisce prima tale residuo con alcool assoluto (il quale non asporta in tal caso tracce di stagno, ma unicamente l'idrato potassico) e si torna a seccare nuovamente (a  $130^\circ$ ) non si ha poi con l'acqua alcuna elevazione di temperatura.

Se si calcina poi lo stannato fortemente e per lo spazio di più ore, il residuo contiene soltanto fortissime quantità di carbonati (l'alcool non assume più reazione alcalina). Trattando con poca acqua questo residuo non si nota alcuna elevazione di temperatura, venendosi così a confermare che la causa

di questa è unicamente da attribuirsi all'idrato di potassio, in questo ultimo caso completamente trasformato in carbonato dalla più lunga calcinazione all'aria. L'acqua non asporta da questo ultimo residuo tracce di stagno, il che dimostra che la scissione dello stannato per opera di una prolungata calcinazione è totale.

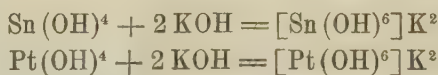
È importante notare che uno di noi ha trovato che anche il platinato potassico  $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$ , qualora venga riscaldato sopra i  $100^\circ$ , perchè possa eliminare acqua, comincia subito a demolirsi, con liberazione di potassa, in modo del tutto analogo a quello che avviene per lo stannato di potassio.

L'insieme di tutti questi fatti sperimentali ora esposti per gli stannati di sodio e di potassio, parla in grande favore di un ufficio ben più notevole tenuto dalle tre molecole d'acqua nella costituzione dei due stannati, di quello che possa essere esercitato dall'acqua di cristallizzazione.

Proseguiamo oltre nella esposizione di altri fatti sperimentali sui quali si poggia la dimostrazione della costituzione degli stannati secondo la formula  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ .

II. È noto che gli ossi-platinati alcalini  $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ , e per essi consideriamo il sale potassico  $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ , possono ottenersi bollendo l'acido cloroplatinico  $\text{PtCl}^6\text{H}^2$  con forte eccesso d'idrato potassico. A somiglianza di ciò partendo dall'acido clorostannico  $\text{SnCl}^6\text{H}^2$ , ed agendovi con eccesso d'idrato di potassio, si doveva giungere allo stannato  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ . L'operare però in soluzioni di acido clorostannico, per lo stato di scissione molecolare in cui questo vi si trova, equivaleva ad agire su soluzioni di cloruro stannico. Frémy (loc. cit.) ha infatti ottenuto lo stannato di potassio  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$  per azione di un eccesso di idrato potassico sulle soluzioni di cloruro stannico. Noi abbiamo ripetuto questo metodo di preparazione e siamo giunti infatti ad ottenere, sebbene con pessimo rendimento, lo stannato di potassio  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ , lo stesso che ottiensi dalla fusione dell'acido metastannico con idrato potassico.

Può adunque ottenersi lo stannato di potassio  $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$  dalle soluzioni di cloruro stannico, come il platinato di potassio  $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$  può anche essere ottenuto dalle soluzioni di cloruro platinico. Per conveniente azione dell'idrato potassico sui due cloruri platinico e stannico, si precipitano in prima fase gli idrati, stannico  $\text{Sn}(\text{OH})^4$  e platinico  $\text{Pt}(\text{OH})^4$ , i quali si sciolgono poi nell'eccesso di alcali, combinandosi a due molecole di idrato alcalino, per formare i relativi stannati e platinati complessi:



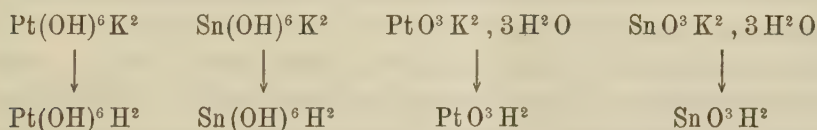
in modo perfettamente analogo a come i relativi cloruri stannico e platinico



si addizionano a due molecole di cloruro di potassio per dare i relativi clorostannati e cloroplatinati:



III. A somiglianza di come dal platinato potassico  $[\text{Pt}(\text{OH})^6] \text{ K}^2$  può ottenersi per azione di un acido più forte il relativo acido  $[\text{Pt}(\text{OH})^6] \text{ H}^2$ , doveva ottenersi dalla soluzione dello stannato potassico  $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{ K}^2$  l'acido esa-ossistannico  $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{ H}^2$ . Alle formole del platinato e dello stannato di potassio  $[\text{Pt}(\text{OH})^6] \text{ K}^2$  ed  $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{ K}^2$  equivalgono, come ben vedesi, anche le due formole  $\text{Pt O}^3 \text{ K}^2, 3 \text{ H}^2 \text{ O}$  ed  $\text{Sn O}^3 \text{ K}^2, 3 \text{ H}^2 \text{ O}$ . Se, come dovremo ammettere, le tre molecole d'acqua del platinato e dello stannato invece di essere di cristallizzazione fanno parte integrante della costituzione del sale, dovremo avere nell'un caso o nell'altro, due prodotti ben diversi allorché provochiamo da questi sali, con un acido più energico, la precipitazione dei relativi acidi platinico e stannico, e precisamente:



vale a dire nel primo caso un biossido combinato a quattro molecole di acqua, nell'altro un biossido combinato ad una sola molecola di acqua.

Essendo stato dimostrato da uno di noi <sup>(1)</sup> che dal platinato potassico, a mezzo di un acido, si ottiene sempre l'acido  $\text{Pt}(\text{OH})^6 \text{ H}^2$ , rimaneva ad eseguire questa prova per lo stannato potassico.

A tal uopo abbiamo precipitato dalla soluzione di stannato di potassio l'acido stannico a mezzo di una limitata quantità di acido cloridrico diluito, raffreddando con ghiaccio. Si lavò con acqua fredda ripetutamente il precipitato gelatinoso, si raccolse su filtro e si lasciò seccare su carta, esposto all'aria. Dopo sei giorni di tale essiccamento la percentuale dell'acqua era divenuta costante e tale si mantenne anche dopo un mese di tempo. Riportiamo i risultati delle analisi eseguite su quest'acido stannico; il biossido di stagno, residuo della calcinazione, veniva ripeso per controllo anche dopo di aver asportato con acqua le piccole impurezze rimaste aderenti al precipitato, malgrado i numerosi lavaggi.

I.	Sost.	gram.	0,3154	→	gram.	0,2524	Sn O <sup>2</sup>
II.	"	"	0,4431	→	"	0,0818	H <sup>2</sup> O
III.	"	"	0,5632	→	"	0,1052	"

<sup>(1)</sup> Bellucci, questi Rendiconti, 12, II, 1903, pag. 633.

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $\text{SnO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
Sn	62.96	—	—	63.54
$\text{H}^2\text{O}$	—	18.46	18.67	19.36

L'acido stannico analizzato corrisponde quindi alla formula  $\text{SnO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$  ossia  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ . La precipitazione dell'acido stannico dallo stannato di potassio era già stata fatta da Frémy, il quale ottenne un idrato che, seccato *nel vuoto*, aveva la composizione  $\text{SnO}^2, \text{H}^2\text{O}$ . Infatti se l'idrato  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ , stabile nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, si pone allo stato polverizzato all'azione del vuoto, esso si riduce ad  $\text{SnO}^3\text{H}^2$ . Per la dimostrazione che ci eravamo proposti giova egualmente l'aver ottenuto dallo stannato  $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$  l'idrato  $\text{Sn}(\text{OH})^4$  che non può suppersi certo derivato dal tipo  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ , il quale avrebbe dovuto dare l'idrato  $\text{SnO}^3\text{H}^2$ .

Anche nel caso dei tipi ossidrilati riscontriamo adunque un minor grado di stabilità delle forme stanniche in confronto di quelle platiniche. Così noi sappiamo che l'acido cloroplatinico  $\text{PtCl}^6\text{H}^2$  deve essere scaldato a  $160^\circ$  nel vuoto ed in presenza di potassa per ridursi a cloruro platinico  $\text{PtCl}^4$ , mentre l'acido clorostannico  $\text{SnCl}^6\text{H}^2$  si riduce a cloruro stannico  $\text{SnCl}^4$ , nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione. A somiglianza di ciò, mentre l'acido esa-ossiplatino  $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{H}^2$ , che deriva dai platinati, è stabile e si riduce ad idrato platinico  $\text{Pt}(\text{OH})^4$  soltanto scaldato per qualche tempo a  $100^\circ$ , l'acido esa-ossistannico  $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{H}^2$ , che dovrebbe derivare dagli stannati, è logico ammettere sia instabile, e che, anche soltanto esposto all'aria, si riduca ad idrato stannico  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ .

In concordanza con ciò vedremo più oltre dallo studio delle conducibilità elettriche delle soluzioni acquose diluite, risultare parimenti la minore stabilità degli stannati in confronto dei platinati, in armonia con quella differenziazione costante di stabilità che regna tra tutti questi eguali tipi di composti stannici e platinici.

IV. Un altro fatto molto notevole che parla in favore della nuova interpretazione da darsi agli stannati secondo la formola  $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{X}^2$  in luogo della formola  $\text{SnO}^3\text{X}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ , ci vien fornito dalla costituzione di alcuni stannati insolubili che prendono origine allorchè si mescola una soluzione di stannato alcalino con quella di alcuni sali metallici. Nel doppio scambio che avviene nella formazione dei sali insolubili, se veramente allo stannato di potassio spetta la formola  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ , devono evidentemente ottenersi stannati insolubili del tipo  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$ , mentre se allo stannato compete la formola  $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ , devono ottenersi stannati insolubili del tipo  $\text{SnO}^3\text{X}''$ ,



Come sotto vedremo, i sali da noi analizzati appartengono tutti al tipo  $[\text{Sn}(\text{OH})^5]\text{X}''$ , confermando appieno che la costituzione che compete a tali stannati è veramente quella rappresentata dalla formula ossidrilata.

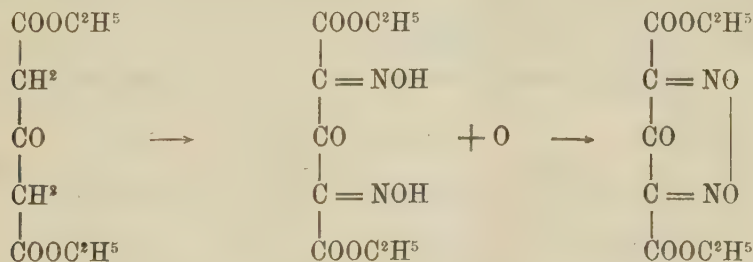
Al contrario degli stannati di sodio e di potassio, dei quali, come abbiamo visto, si sono occupati parecchi chimici, può ben dirsi che l'unico che si sia occupato di altri stannati metallici (sempre del tipo  $\alpha$ ) è Ditte (1), de' cui lavori terremo conto al momento opportuno.

Abbiamo tentato anzitutto di preparare lo stannato di argento, precipitando con soluzione di nitrato di argento una soluzione di stannato di potassio, purissimo. Si forma in tal caso un precipitato amorfo, fioccoso, di colorito dapprima giallognolo, che poi imbrunisce rapidamente ed allo stato di secchezza assume un colorito marrone-scuro. Le numerose analisi eseguite su questo sale, seccato su acido solforico fino a costanza di peso, sebbene si avvicinino moltissimo ai valori che si calcolano per la formula  $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{Ag}^2$ , non offrono le coincidenze desiderabili, in seguito ad alterazioni cui va forse soggetto il sale.

Una notevole stabilità è assunta al contrario dal sale di piombo.

**Chimica.** — *Azione dell'acido nitrico sull'etere acetone-di-carbonico.* Nota di C. ULPANI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Henry e Peckmann (2) per azione dell'acido nitrico fumante carico di vapori nitrosi sopra l'etere acetone-di-carbonico ottennero un prodotto giallo, cristallino, che fondeva a  $116^\circ$  e che dimostrarono essere il perossido dell'etere di-nitroso-acetondicarbonico: secondo essi si formerebbe dapprima l'etere di-nitroso che non fu potuto isolare e che per azione ulteriore dell'acido nitrico darebbe acqua e il perossido



Ripetendo questa preparazione, noi abbiamo potuto constatare che insieme a tale perossido si forma un olio azotato, anzi modificando le condizioni, in

(1) Comptes-Rend. 96, 701 (1883).

(2) Ber. 26, 1001.

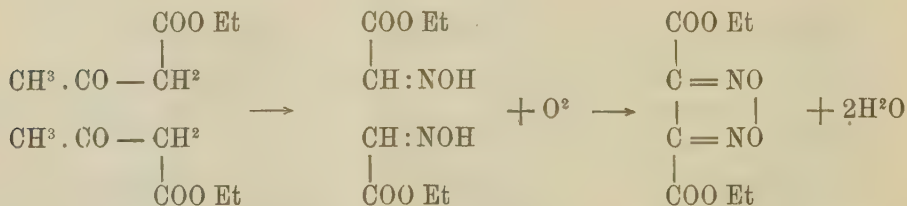
cui lavoravano Henry e Peckmann, ossia impiegando acido nitrico fumante non saturo di vapori nitrosi ed operando alla temperatura ordinaria, abbiamo potuto ottenere, quale prodotto dell'azione dell'acido nitrico sull'etere acetondicarbonico, soltanto questo olio azotato, che si poteva purificare dalle tracce del perossido che lo accompagnavano distillando in corrente di vapore.

Quest'olio azotato trattato con ammoniaca concentrata, si trasforma quasi quantitativamente in un prodotto cristallino, che può essere ottenuto purissimo con una sola cristallizzazione dall'acqua, in cui è quasi insolubile a freddo e abbastanza solubile alla temperatura di ebollizione.

Questo composto fonde a 216°; ha per formola bruta  $(\text{CH NO})^n$  ed è del tutto identico al prodotto fondente a 216° che Steiner <sup>(1)</sup> ottenne per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio, e che uno di noi <sup>(2)</sup> insieme a Ferretti ottenne per azione pure dell'acido solforico concentrato sulla nitro-malon-amide.

L'olio azotato invece è stato riconosciuto identico al perossido dell'etere ossimido acetico, preparato prima da Propper e poi da Cramer per azione dell'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico; i due composti non solo presentano una medesima composizione e le medesime proprietà, ma si comportano ugualmente di fronte all'ammoniaca concentrata. Infatti noi abbiamo trattato il composto di Propper con ammoniaca concentrata: esso si comporta in modo affatto uguale al prodotto ottenuto dall'etere aceton-di-carbonico trasformandosi dopo pochi minuti con forte sviluppo di calore nel prodotto  $(\text{CHNO})^n$  fondente a 216°; anzi partendo dall'etere aceto-acetico, si ha un metodo molto comodo per la preparazione di questo prodotto; facendo agire l'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico si ha un rendimento in perossido di circa il 70 %, e trattando questo con ammoniaca concentrata si ha un rendimento quasi quantitativo del composto fondente a 216°.

Il meccanismo dell'azione dell'acido nitrico fumante saturo di vapori nitrosi sull'etere aceto-acetico è stato illustrato da Cramer: in un primo tempo si forma acido ossimido acetico, in un secondo tempo per l'azione ossidante dell'acido nitrico si forma il perossido



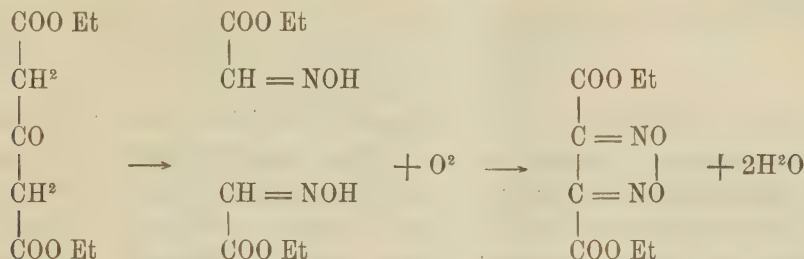
Affatto analogamente noi crediamo che si comporti l'etere aceton-di-carbonico; in un primo tempo si ha contemporaneamente alla fuoriuscita

(1) Ber. 9, 781.

(2) Gazz. Chim. 22. 1902.

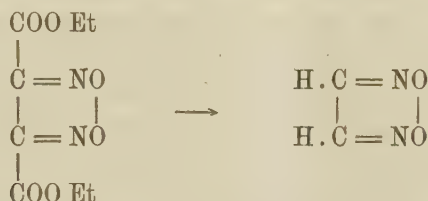


del Co (Co-abspaltung) la formazione dell'etere ossimido acetico che poi per ossidazione dà luogo al perossido di Cramer.

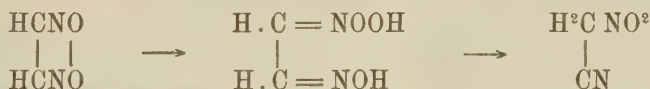


Più difficile è spiegare la formazione del composto fondente a 216°.

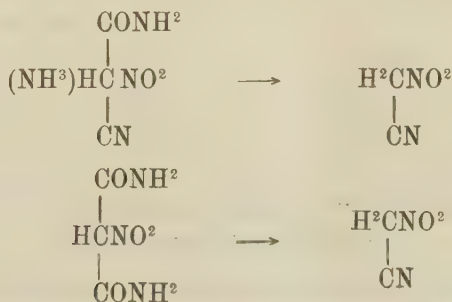
Si può immaginare che l'ammoniaca concentrata si limiti a decarbossilare il dinitroso-perossido.



ma allora il composto fondente a 216°, sostanza stabilissima, avrebbe la medesima formula di struttura che Hollemann assegna all'acido fulminico e costituirebbe il primo termine della serie dei perossidi, primo termine ancora sconosciuto, ma che secondo Angeli dovrebbe essere instabilissimo, oppure si può ammettere che tale perossido si formi e che appena formato subisca quello speciale processo d'idratazione e disidratazione che Angeli ha invocato per la formazione del nitroacetonnitrile



Quest'ultima formula di struttura spiega molto bene la formazione del composto a punto di fusione 216° dal fulminurato di ammonio e dalla nitromalonamide per azione dell'acido solforico concentrato.



tuttavia non spiega la sua stabilità di fronte all'ammoniaca.

Gli studi sulla costituzione di questo composto fondente a 216° saranno perseguiti.

Azione dell'acido nitrico fumante sull'etere  
aceton-di-carbonico.

Henry e Peckmann per la preparazione dell'etere dinitroso perossido aceton-di-carbonico impiegavano acido nitrico fumante e rosso in cui erano stati fatti passare dal 20 al 25 % di vapore nitroso usando per 30 gr. di etere aceton-di-carbonico 35 gr. di questo acido e raffreddando il tutto con ghiaccio. Noi abbiamo modificato queste condizioni adoperando acido nitrico fumante leggermente colorato e per una parte di etere aceton-di-carbonico 4 parti di acido, raffreddando con acqua. Si pongono 10 gr. di questo etere aceton-di-carbonico in una buretta e si lasciano gocciolare in un palloncino di vetro contenente 40 gr. di acido nitrico fumante, tenuto sotto una corrente di acqua fredda, agitando continuamente. Quando tutto l'etere è stato aggiunto si lascia ancora un'ora sotto la corrente di acqua agitando di tanto in tanto, quindi si versa il tutto in acqua fredda. Precipita al fondo un olio con contemporanea formazione di una scarsissima quantità di pernitroso etere aceton-di-carbonico che sotto forma di spuma gialla sale alla superficie del liquido. L'olio, separato per filtrazione e lavato bene con acqua, vien posto in un apparecchio a distillazione in corrente di vapor d'acqua. Il pernitroso che poteva inquinare l'olio non viene trasportato dalla corrente di vapore, resta e si riottiene tale e quale nell'apparecchio. L'olio che distilla in corrente di vapore è incolore, solubile in alcool, in etere e in benzolo; separato dall'acqua per filtrazione e lavato, viene filtrato per una serie di filtri asciutti. Tenuto in essiccatore fino a costanza di peso, ha dato all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,1535 hanno dato cc. 16 di N a 15°.2 e a 752,15 mm. di Hg.

" 0,1161 " " " " 12. 25 a 14° e a 756,75 mm. di Hg.

" 0,3003 " " gr. 0,4584 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1327 di H<sup>2</sup>O

" 0,2438 " " " 0,3687 " " " 0,1034 "

Per cento parti si ha:

	Trovato		Calcolato per C <sup>3</sup> H <sup>10</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup>		
N	12,09	12,25	—	—	12,17
C	—	—	41,63	41,19	41,73
H	—	—	4,90	4,71	4,34

Preparazione del perossido di Cramer  
dall'etere aceto-acetico.

Si versano 25 gr. di etere aceto-acetico in un pallone tenuto nel ghiaccio e si aggiunge a poco a poco acido nitrico fumante e rosso. Si ha una rea-



zione violenta con piccole esplosioni che cessano alla fine della reazione. Finite queste esplosioni si aggiunge altrettanto acido di quello aggiunto e dopo si versa il contenuto del pallone in acqua ghiacciata. Precipita il pernitroso che viene lavato e filtrato.

Cramer e Propper ottengono per cento parti:

	Cramer		Propper
N	—	12,06	11,41
C	41,28	41,90	41,85
H	4,44	4,76	4,83

#### Azione dell'ammoniaca sul perossido dell'etere ossimido-acetico.

Se si tratta con ammoniaca concentrata il perossido dell'etere ossimido-acetico ottenuto o dall'etere acetone-di-carbonico col metodo da noi descritto, ovvero dell'etere aceto-acetico seguendo le indicazioni di Propper e Cramer, l'olio si scioglie con grande sviluppo di calore, il liquido si colora in rosso mentre si ha la formazione di un abbondante precipitato bianco cristallino. L'operazione va condotta aggiungendo l'ammoniaca poco alla volta, raffreddando fortemente sotto corrente d'acqua e agitando continuamente.

Il precipitato cristallino che si ottiene viene purificato per cristallizzazione dall'acqua bollente.

L'analisi di questa sostanza ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,1221 hanno dato cc. di azoto 33,7 a 19° e a 760,50 mm. di Hg.  
 " 0,1030 " " " 28,4 a 12°,25 e a 738,25 mm. di Hg.  
 " 0,2990 " " gr. 0,3685 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,0750 di H<sup>2</sup>O  
 " 0,2583 " " " 0,2628 " " " 0,0573 "

Per cento parti si ha:

	Trovato				Calcolato per (CNHO) <sup>n</sup>
N	31,75	31,71	—	—	31,54
C	—	—	28,13	27,74	27,90
H	—	—	2,78	2,47	2,32

Questo prodotto è identico ai prodotti che si ottengono per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e sulla nitromalonamide. L'identità dei quattro prodotti (azione dell'ammoniaca concentrata sul perossido dell'etere ossimido acetico ottenuto dall'etere aceto-acetico o dall'etere acetone-di-carbonico-azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e sulla nitromalonamide) è stata dimostrata col punto di fusione, coi dati analitici, con la forma cristallina e coi caratteri di solubilità.

## PERSONALE ACCADEMICO

Giunse all'Accademia la notizia della morte del Socio straniero A. F. LE JOLIS, mancato ai vivi il 20 agosto 1904; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 4 marzo 1866.

V. C.





PROBATION DEPARTMENT

Office of Probation is located in the Court House at New York City, New York, in room 10, on the second floor, opposite the entrance to the Court House.

NEW YORK, N. Y.